

379. Johannes Thiele und Paul Jehl: Ueber die Reduction der Vinylacrylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Strassburg.]

(Eingegangen am 21. Juni 1902.)

Vor Kurzem beschrieb Doebner¹⁾ die Vinylacrylsäure und gab an, dass sie bei der Reduction Allylessigsäure liefere. Nach der Analogie mit allen anderen doppelt ungesättigten Säuren wäre eine β - γ -ungesättigte Säure, die β - γ -Pentensäure zu erwarten gewesen.

Doebner begründet das Vorliegen von Allylessigsäure nur durch den Siedepunkt und den an Valeriansäure erinnernden Geruch seiner Säure. Die anderen von ihm angegebenen Eigenschaften würden eben so gut der β - γ -Pentensäure zukommen.

Wir haben daher die Reduction der Vinylacrylsäure unter den nothwendigen Vorsichtsmaassregeln wiederholt.

5 g Vinylacrylsäure werden in 200 ccm Wasser unter Kühlung mit Eis resp. Kältemischung und Einleiten von Kohlensäure mit 300 g Natriumamalgam von $3\frac{1}{2}$ pCt. (in 3 Portionen eingetragen) reducirt. Die unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit wird ausgeäthert und der Aetherrückstand destillirt. Man erhält das Reductionsproduct als wasserhelle Säure, nur sehr schwach nach Valeriansäure riechend (ganz wie ein Fittig'sches Originalpräparat von β - γ -Pentensäure). Sdp. 191—195° (i. D.). Ein Fittig'sches Originalpräparat von β - γ -Pentensäure kochte am gleichen Thermometer bei 193—195°.

0.5 g der Säure in 1 ccm Schwefelkohlenstoff und mit 0.8 g Brom in 8 ccm Schwefelkohlenstoff bromirt, nahmen das Brom völlig auf. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erstarrte das Dibromid allmählich und schmolz aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 65°. (Schmp. der β - γ -Dibromvaleriansäure 65—65.5°²⁾). Mit Fittig'scher β - γ -Dibromvaleriansäure gemischt, trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Gemische mit α - β - und γ - δ -Dibromvaleriansäure (Schmp. 55° resp. 57—58°) schmolzen dagegen schon um 30°.

0.2954 g Sbst.: 0.4259 g AgBr.

$C_5H_8O_2Br_2$. Ber. Br 61.54. Gef. Br 61.35.

Es lag also zweifellos das Dibromid der β - γ -Pentensäure vor. Die Vinylacrylsäure liefert daher genau wie alle anderen doppelt ungesättigten Säuren bei der Reduction eine β - γ -ungesättigte Säure und keine Allylessigsäure.

Doebner hat die Reduction bei Zimmertemperatur und ohne Kohlensäure einzuleiten ausgeführt, schliesslich auch noch 30 Stunden stehen lassen. Dabei kann bekanntlich sehr leicht durch das entstan-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1136 [1902]. ²⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 283, 97.

dene starke Aetznatron eine Umlagerung der β - γ -ungesättigten Säure zur α - β -ungesättigten eintreten¹⁾, die ihrerseits zur gesättigten Säure reducirbar ist. Führt man die Reduction nach Doebner aus, so erhält man thatsächlich eine nach Valeriansäure riechende Säure. (Sdp. 185—192°, nochmals destillirt 190°.) Dieselbe nimmt erheblich weniger als 2 Atome Brom auf, enthält also Valeriansäure. Das entstandene Dibromid, durch Abpressen von Oel befreit und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, ist ebenfalls das Dibromid der β - γ -Pentensäure (Schmp. 64.5°, Mischprobe).

Die Reduction verläuft also unter den Doebner'schen Bedingungen, wie es nach den bekannten Eigenschaften der ungesättigten Säuren zu erwarten war, und führt auch hier nicht zur Allylessigsäure²⁾.

380. Martin Freund und Edmund Speyer: Ueber die Anwendung von Natriumamid als Condensationsmittel.

[Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 21. Juni 1902.)

Soeben ist eine, am 25. Mai ausgelegte Patentanmeldung der Farbwerke Höchst a/M. zu unserer Kenntniss gelangt, welche die Darstellung von Isophoron aus Aceton vermittelt Natriumamid zum Gegenstand hat. Dies giebt uns Veranlassung, über einige Versuche kurz zu berichten, die wir angestellt haben, um zu ermitteln, ob sich Natriumamid als Ersatz für Natrium respective Natriumäthylat bei Condensationen vortheilhaft verwenden lässt.

Darstellung von Acetessigester.

Beim Eintragen von fein pulverisirtem Natriumamid in gut gekühlten, käuflichen, nicht besonders gereinigten Essigester, findet momentan unter heftiger Entwicklung von Ammoniak die Bildung von Natracetessigester statt. Das Reactionsproduct war, bevor sämtlicher Essigester in Reaction getreten, so fest, dass ein weiteres Eintragen von Natriumamid nicht mehr zugänglich war. Dieser Punkt trat bei Anwendung von 250 g Ester nach Zugabe von ca. 50 g Natriumamid ein. Das Reactionsproduct wurde mit Eis versetzt, mit

¹⁾ Nach Doebner's Angaben hat man zum Schluss eine etwa 20-procentige Natronlauge.

²⁾ Hr. Prof. Doebner, welchem wir unsere Präparate zusandten, theilte uns brieflich mit, dass er nach Vergleich der Schmelzpunkte der Dibromide ebenfalls der Ansicht sei, dass das Reductionsproduct der Vinylacrylsäure, welches er in Händen hatte, eine mit etwas Valeriansäure verunreinigte β - γ -Pentensäure war.